Ueber die Constitution

der

Hydrosorbinsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER - WILHELMS - UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

LUDWIG LANDSBERG

aus Offenbach a/M.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von JOHANN HEINRICH EDUARD HEITZ

Schlauchgasse, 5.

1879.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Fittig ausgeführt. Ich ergreife diese Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, den er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Unter der Bezeichnung «Ungesättigte Verbindungen» versteht man in der organischen Chemie eine Anzahl von Körpern, in denen scheinbar die vier Valenzen des Kohlenstoffs nicht vollständig befriedigt sind. Um diese Thatsache zu erklären, nimmt man jetzt an, dass in diesen Verbindungen einzelne Kohlenstoffatome entweder durch doppelte Bindung aneinander gekettet, oder dass an diesen Kohlenstoffatomen noch nicht befriedigte Valenzen vorhanden sind. Wie Fittig nachgewiesen hat, ist es sogar nöthig, zur Erklärung der Isomerieverhältnisse der Fumarsäure und Maleïnsäure, sowie der Ita-, Citra- und Mesaconsäure, sowohl doppelte Bindung als auch freie Valenzen anzunehmen.

Zu den interessantesten Körpern auf dem Gebiete dieser ungesättigten Verbindungen gehört auch die in den Vogelbeeren vorkommende Sorbinsäure sowie die daraus dargestellte Hydrosorbinsäure.

Die Sorbinsäure wurde zuerst von A. W. Hofmann[1] im Jahre 1859 beschrieben. Er untersuchte ein in der chemischen Fabrik von Merck als Nebenprodukt bei der Aepfelsäuregewinnung aus den Vogelbeeren erhaltenes Oel. Die Säure, aus welcher dies Oel hauptsächlich bestand, kennzeichnete Hofmann als wasserklare Flüssigkeit und gab ihr den Namen Parasorbinsäure.

Durch Erhitzen mit festem Kalihydrat oder mit conc. Salzsäure ging der flüssige Körper in eine gleich zusammengesetzte jedoch feste Säure über, die Hofmann Sorbinsäure nannte.

Lange Zeit glaubte man an die Existenz dieser beiden Säuren, bis endlich 1872 Fittig und Barringer[2] die Untersuchung dieser Säuren wieder aufnahmen und nachwiesen, dass die Parasorbinsäure von Hofmann nur unreine Sorbinsäure war. Sie fanden dann, dass die Sorbinsäure zu derjenigen Klasse von Säuren zu zählen ist, welche aus den Gliedern der Acrylsäurereihe durch Wasserstoffentziehung entstehen. Beim Behandeln der Sorbinsäure mit Natriumamalgam und Wasser nimmt dieselbe mit grosser Leichtigkeit zwei Wasserstoffatome auf und geht in eine der obigen Reihe angehörende Säure $C^6 H^{10} O^2$ über, welche Hydrosorbinsäure genannt wurde.

Die Hydrosorbinsäure wird als eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem, süsslichem Geruch beschrieben. Sie siedet bei 201° (corrigirt 204,5°) und bleibt bei —18° noch flüssig. Mit Wasserdämpfen ist die Säure leicht flüchtig. Sie löst

[1] Ann. Chem. Pharm. **110.** 129.

[2] Ann. Chem. Pharm. **161.** 307.

sich leicht in Alkohol und Aether, aber wenig in Wasser auf. Sie liefert gut characterisirte Salze, von denen das Calciumsalz mit einem Mol. Krystallwasser, das Baryumsalz wasserfrei krystallisirt.

Wasserstoff im Entstehungszustand wirkt nicht weiter auf die Hydrosorbinsäure ein. Dagegen nimmt sie mit grosser Leichtigkeit ein Mol. Brom auf und geht damit in eine Dibromcapronsäure über. Diese bildet eine zähe in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die weder beim Trocknen neben Schwefelsäure und Kalihydrat, noch beim starken Abkühlen fest erhalten werden kann. Mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht, zersetzte sich die gebromte Säure grösstentheils zu Sorbinsäure.

Beim Schmelzen der Hydrosorbinsäure mit Kalihydrat lieferte dieselbe Buttersäure. Fittig und Kachel[1] wiesen jedoch später auch das gleichzeitige Entstehen von Essigsäure bei dieser Reaction nach. Auch über die Constitution der entstandenen Buttersäure verschafften sie sich Aufschluss und fanden, dass sich normale Buttersäure bildet.

Die Sorbinsäure wird durch schmelzendes Kalihydrat nur sehr schwer angegriffen. Alsdann entstehen harzige Producte, die nicht genauer untersucht wurden.

Diese Untersuchungen hatten jedoch über die Constitution der Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure nur wenig Aufschluss gegeben. Um dieses Ziel zu erreichen, versuchte 1876 Stahl[2] die beiden Säuren

[1] Ann. Chem. Pharm. **168.** 289.

[2] Stahl, Inaug.-Dissert. Tübingen, 1876.

in die entsprechende Capronsäure überzuführen. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Die Säuren wurden mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt. Aus der Sorbinsäure erhielt Stahl einen festen Körper, der bei 68° schmolz und sich durch die Analyse als eine Dibromcapronsäure erwies. Die Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf die Hydrosorbinsäure ging weit rascher vor sich als auf Sorbinsäure. Die Hydrosorbinsäure löste sich direct schon bei 0° vollkommen klar in der Bromwasserstoffsäure auf. Nach Verlauf einer Viertelstunde begann die Flüssigkeit sich zu trüben; nach einigen Stunden war die Reaction beendigt und die Flüssigkeit in zwei klare Schichten getheilt. Das erhaltene Product wurde mit Wasser gewaschen und zeigte nach dem Trocknen die Zusammensetzung einer Monobromcapronsäure. Dieselbe stellte eine fast farblose Flüssigkeit dar; sie war schwerer als Wasser und konnte bei —18° nicht fest erhalten werden.

Es wurde nun versucht, in den erhaltenen Bromwasserstoffadditionsproducten durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen, um so auf die entsprechende Capronsäure zu kommen.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf die Monobromcapronsäure wurde jedoch die Hydrosorbinsäure wieder zurückgebildet, und es entstand gar keine Capronsäure. Auch die Einwirkung von Zink und Schwefelsäure führte nicht zu dem gewünschten Resultat, und ebenso schlug ein Versuch mit Natriumamalgam in saurer alkoholi-

scher Lösung fehl. In allen Fällen entstand Hydrosorbinsäure zurück.

Die aus Sorbinsäure und Bromwasserstoff erhaltene Dibromcapronsäure wurde ebenfalls mit Natriumamalgam behandelt, jedoch mit der Vorsichtsmassregel, dass während der Einwirkung die alkalische Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure neutralisirt wurde. Bei der Destillation des erhaltenen Zersetzungsproductes zeigte dasselbe keinen constanten Siedepunkt; es fing bei 205° an zu sieden, die Hauptmenge ging aber erst zwischen 215-220° über. Es wurde desswegen aus der Säure das Baryumsalz gemacht und dieses fractionnirt krystallisirt. Bei der Analyse zeigte das erhaltene Salz einen mit dem capronsauren Baryum übereinstimmenden Baryumgehalt. Auch die Löslichkeit stimmte mit dem von Lieben und Rossi für das Baryumsalz der normalen Capronsäure gefundenen Werthe überein. Das noch übrige Baryumsalz reichte zur Abscheidung und Destillation der freien Säure nicht mehr aus.

Durch diese Versuche Stahl's war dem Ziel der Erforschung der Constitution der Hydrosorbinsäure und der Sorbinsäure, nur wenig näher gerückt worden. Die Resultate von Stahl sind nur sehr unsichere Beweise dafür, dass obige Säuren sich in die normale Capronsäure überführen lassen.

Es war desshalb von grossem Interesse, die Ueberführung der Hydrosorbinsäure in die normale Capronsäure nochmals zu versuchen. Zur Erforschung der Constitution der Hydrosorbinsäure war es auch nöthig, die Zersetzung des Bromwasserstoffanlage-

rungsproductes beim Erhitzen mit Wasser und mit kohlensaurem Natrium zu studiren.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Fittig, unternahm ich es, diese Versuche auszuführen. In Anschluss daran, untersuchte ich auch die Einwirkung von rauchender Iodwasserstoffsäure auf Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Hydrosorbinsäure wurde aus Sorbinsäure, die aus der Fabrik von Trommsdorf in Erfurt bezogen war, genau nach den Angaben von Fittig und Barringer dargestellt. Dieselbe ging bei der Destillation constant bei 208° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) über; diesen Siedepunkt hat auch schon Stahl beobachtet. Als Nebenproduct erhielt ich auch den von den früheren Darstellern der Hydrosorbinsäure erwähnten Körper, der mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und der aus dem Destillationsrückstand durch Ausschütteln mit Aether erhalten werden kann.

Was die Darstellung des Bromwasserstoffadditionsproductes der Hydrosorbinsäure betrifft, so fand ich die Angaben von Stahl vollkommen bestätigt. Bringt man die Hydrosorbinsäure mit dem gleichen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure zusammen, so vereinigen sich beide Flüssigkeiten unter gelinder Erwärmung, und nach kurzer Zeit scheidet sich die Monobromcapronsäure als Oel ab. Ein zu grosser Ueberschuss von Bromwasserstoff muss dabei vermieden werden, weil sonst die gebromte Säure sich nicht mehr von selbst abscheidet. Bei einer Darstel-

lung der Monobromcapronsäure waren etwa 2 Vol. Bromwasserstoff auf 1 Vol. Hydrosorbinsäure angewendet worden. Selbst nach mehrtägigem Stehen hatte sich keine Spur Oel abgeschieden, und es musste desshalb die Abscheidung durch Zusatz von Wasser bewirkt werden. Bei der Anwendung von gleichen Vol. Hydrosorbinsäure und Bromwasserstoff scheidet sich fast die ganze Menge des Additionsproductes von selbst ab.

Die erhaltene Monobromcapronsäure wurde mit Wasser einige Male gut durchschüttelt und dann im Exsiccator neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet. Ich erhielt so eine farblose Flüssigkeit von schwachem, unangenehmen Geruch, die beim Abkühlen nicht fest wurde. Bei einem Versuche sie zu destilliren zersetzte sie sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

0,3861 gaben nach der Zersetzung mit Natriumamalgam mit salpetersaurem Silber 0,3737 gr. Ag Br: berechnet für $C^6 H^{11} Br O^2$ = 41,03 Br, gefunden 41,18.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Monobromcapronsäure.

Je 10 gr. Monobromcapronsäure wurden in Kolben mit viel Wasser übergossen, und dazu unter Abkühlung allmälig die dreifache theoretische Menge dreiprocentiges Natriumamalgam gebracht. Das gebildete Alkali wurde beständig mit Schwefelsäure abgestumpft, so dass die Flüssigkeit immer nur ganz schwach alkalisch reagirte. Nach etwa 3 Tagen

war die Einwirkung beendet; die Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und eingedampft; das erhaltene Calciumsalz wurde der fractionirten Krystallisation unterworfen.

Die ersten Krystallisationen des Salzes wurden zur Analyse verwandet.

0,2095 des lufttrocknen Salzes gaben beim Erhitzen auf 120° 0,0133 Wasser und mit Schwefelsäure 0,0984 schwefelsaures Calcium.

Berechnet für: $(C^6H^{11}O^2)^2Ca + H^2O$		Gefunden:
Ca	13,89	13,79
Krystallwasser	6,25	6,35

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde die Mutterlauge des öfter umkrystallisirten Salzes benutzt:

9,0387 gr. der Lösung bei 18°,2 gaben
0,1133 gr. Ca SO^4,

woraus folgt, dass 100 Theile der Lösung 2,49 gr. Calciumsalz enthalten.

Nach den Bestimmungen von Kottal[1] enthalten 100 Th. bei 19°,5 2,75 Th. $(C^6H^{11}O^2)^2Ca$.

Die ganze Menge des mehrmals umkrystallisirten Calciumsalzes wurde nun mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure wurde abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging der grösste Theil der Säure bei 204-206° (Queck-

[1] Ann. Chem. Pharm. **170.** 95.

silberfaden ganz im Dampf) über. Nach den Angaben von Lieben und Rossi[1] liegt der Siedepunkt der normalen Capronsäure bei 204,5°.

Die Säure stellte eine nach Hydrosorbinsäure riechende Flüssigkeit dar; bei —18° erstarrte sie zu einer weissen krystallinischen Masse, die etwa bei 0° wieder ganz flüssig wurde.

Durch fractionirte Destillation wurde ein kleiner Theil der Säure zwischen 204-205° aufgefangen. Die Analyse davon ergab folgende Zahlen:

0,2820 gr. der Säure gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,2606 H^2O und 0,6389 CO^2.

Berechnet für: $C^6H^{12}O^2$.		Gefunden:
C	62,07	61,79
H	10,24	10,27
O	27,59	—
	100,00	

Die ganze übrige Menge der Säure wurde wieder in das Calciumsalz verwandelt. Durch fractionirte Krystallisation desselben erhielt ich zuletzt eine kleine Menge Salz, das ich für vollkommen rein hielt. Da es jedoch zur Abscheidung und Destillation der freien Säure nicht ausgereicht hätte, so verwandelte ich es durch Fällen mit salpetersaurem Silber in das Silbersalz. Dasselbe fiel als weisser Niederschlag aus, der in Wasser schwer löslich ist; am Licht färbt sich das Salz nur sehr langsam.

I. 0,2631 gr. des Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,1276 gr. Ag.

[1] Ann. Chem. Pharm. **159.** 75.

II. 0,3183 gr. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3758 gr. CO^2 und 0,1407 H^2O.

Berechnet für: $C^6H^{11}AgO^2$.		Gefunden:	
		I.	II.
C	32,29	—	32,20
H	4,93	—	4,90
Ag	48,43	48,48	—
O	14,35	—	—
	100,00		

Bei einer zweiten Zersetzung der Monobromcapronsäure mit Natriumamalgam wurde ebenfalls keine reine Capronsäure erhalten. Es findet stets selbst durch sehr verdünnte Natronlauge eine Bromwasserstoffabspaltung von einem kleinen Theile der Monobromcapronsäure statt.

Aus der bei der Destillation der Capronsäure mit Wasserdämpfen zurückgebliebenen Flüssigkeit konnte nach dem Eindampfen ein Körper von sauren Eigenschaften mit Aether ausgezogen werden. Derselbe verhielt sich vollständig analog der weiter unten zu beschreibenden Oxycapronsäure und wurde desshalb mit dieser zusammen untersucht.

Zersetzung der Monobromcapronsäure mit Wasser.

5 gr. der Monobromcapronsäure wurden mit der fünffachen Menge Wasser in einer zusammengeschmolzenen Glasröhre im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach zehnstündigem Erhitzen war das Oel verschwunden; der Röhreninhalt war eine vollständig klare Flüssigkeit. Beim Oeffnen der Röhre zeigte

sich kein Druck; eine Abspaltung von Kohlensäure war somit nicht erfolgt. Bei den folgenden Zersetzungen liess ich die Zersetzungen desshalb nicht mehr in Röhren vor sich gehen, sondern ich kochte am Rückflusskühler. Dabei geht auch die Zersetzung viel rascher vor sich; schon zwei bis drei Stunden genügen, um 5 gr. der Säure zu zersetzen.

Das so erhaltene Zersetzungsproduct wurde der Destillation unterworfen. Dabei ging eine saure Flüssigkeit über, die mit kohlensaurem Calcium neutralisirt wurde.

Das erhaltene Calciumsalz, welches ich anfangs für das Salz der Hydrosorbinsäure hielt, zeigte jedoch bei genauerer Untersuchung ganz andere Eigenschaften. Es ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem und krystallisirt aus heissem Wasser in hübschen Nadeln. Die Analyse ergab eine mit dem hydrosorbinsausem Calcium gleiche Zusammensetzung:

0,2114 gr. gaben bei 120° getrocknet
0,0141 gr. H^2O und mit Schwefelsäure
0,1008 gr. $CaSO^4$.

Berechnet für $(C^6H^9O^2)^2Ca + H^2O$:		Gefunden:
Ca	14,08	14,05
Krystallwasser	6,34	6,67

Dagegen ist die Löslichkeit eine ganz andere:

7,1182 gr. der Lösung bei 14,5° gaben
0,3598 gr. $CaSO^4$.

Daraus folgt, dass 100 Theile der Lösung 9,88 Th. Salz enthalten.

Zum genauen Vergleich wurde auch das hydrosorbinsaure Calcium aus reiner Hydrosorbinsäure durch

Sättigen mit kohlensaurem Calcium dargestellt. Dasselbe hat die Eigenschaft, in heissem Wasser schwerer löslich zu sein wie in kaltem. Nach dem Filtriren der heiss gesättigten Lösung scheidet sich zwar eine kleine Menge des Salzes krystallisirt ab; aber bei weiterm Erkalten löst sich dieses fast vollständig wieder auf. Das Salz wurde im Vacuum zur Krystallisation gebracht und die Mutterlauge des unkrystallisirten Salzes zur Löslichkeitsbestimmung benutzt.

I. 6,5530 gr. der Lösung bei 20,5° gaben
0,1873 gr. $CaSO^4$.

Hieraus ergibt sich, dass in 100 Th. der Lösung 5,63 gr. Salz enthalten sind.

II. 10,5742 gr. der Lösung bei 16° ergaben
0,3258 gr. $CaSO^4$,

woraus folgt, dass 100 Theile der Lösung 5,85 Th. Salz enthalten.

Das Baryumsalz der flüchtigen Säure konnte aus der heiss gesättigten Lösung nicht gut erhalten werden; es wurde desshalb im Vacuum zur Krystallisation gebracht. Dabei scheidet es sich in Krusten ab, die sich als wasserfrei erwiesen. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab:

1,1856 gr. der Lösung bei 15,5° gaben
0,1188 gr. $BaSO^4$.

Demnach enthalten 100 Th. der Lösung 15,61 Th. Baryumsalz.

Das aus reiner Hydrosorbinsäure dargestellte hydrosorbinsaure Baryum krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung leicht in schönen zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das Salz ist wasserfrei.

3,0810 gr. der Lösung bei 12,5° gaben
0,2139 gr. $BaSO^4$.

Daraus folgt, dass in 100 Th. der Lösung 10,82 Th. Baryumsalz enthalten sind.

Nach dem Verhalten dieses Salzes ist es wahrscheinlich, dass sich bei der Zersetzung der Monobromcapronsäure mit Wasser eine der Hydrosorbinsäure isomere Säure bildet. Die mir zur Verfügung stehende Menge der freien Säure genügte jedoch nicht, um dies mit Sicherheit festzustellen. Dieselbe stellt eine nach Hydrosorbinsäure riechende Flüssigkeit dar, die bei —20° noch nicht fest wurde. Die Bildung einer der Hydrosorbinsäure isomeren Säure aus der Monobromcapronsäure lässt sich durch die Annahme erklären, dass das Brom nicht wieder dasselbe Wasserstoffatom, mit dem es eingetreten ist, aus der Verbindung mit herausnimmt.

Die nach der Destillation der flüchtigen Säure zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine syrupartige Flüssigkeit zurück. Die Untersuchung dieses Körpers der, wie sich herausstellte, die Zusammensetzung einer Oxycapronsäure hat, bot grosse Schwierigkeiten. Ich stellte daraus nach einander das Baryumsalz, das Zinksalz, das Kupfersalz und das Calciumsalz dar; aber alle diese Salze blieben sowohl aus Wasser wie aus absolutem Alkohol nach dem Verdunsten im Vacuum als syrupartige Massen zurück, aus denen sich selbst bei sehr langem Stehen im Vacuum keine Krystalle abschieden.

Erwärmt man das Calciumsalz im Luftbade einige Zeit auf 60-70°, so erstarrt dasselbe nachher beim

Stehen im Exsiccator. Es stellt dann einen glasartigen spröden Körper dar, der an der Luft rasch Wasser anzieht und sich damit wieder in einen Syrup zurückverwandelt; beim Erwärmen schmilzt es wieder.

0,1468 gr. des bei 100° getrockneten Calciumsalzes gaben 0,0661 $CaSO^4$.

Berechnet für $(C^6H^{11}O^3)^2Ca$:	Gefunden:
Ca 13,24	13,21.

Das Silbersalz wurde aus dem Baryum- oder Calciumsalze mit salpetersaurem Silber dargestellt. Setzt man zu einer nicht zu verdünnten Lösung dieser Salze salpetersaures Silber, so scheidet sich das Silbersalz als ein weisser Niederschlag ab. Nach dem Abfiltriren und Stehenlassen der überstehenden Flüssigkeit krystallisirt noch ein Theil des Salzes in kleinen Nädelchen aus. Das Silbersalz färbt sich am Lichte oder beim Kochen mit Wasser rasch schwarz.

I. 0,2757 gr. des bei 70° getrockneten Salzes ergaben 0,1247 gr. Ag.

II. 0,2712 gr. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,1224 gr. H^2O und 0,2968 gr. CO^2.

Berechnet für $C^6H^{11}AgO^3$:	Gefunden:	
	I.	II.
C 30,13	—	29,81
H 4,60	—	5,01
Ag 45,19	45,23	—
O 20,08	—	—
100,00		

Wurde die freie Säure aus dem Zink- oder Kupfersalze mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, so schied sich beim Verdampfen der Lösung auf ein ganz

kleines Volumen nichts aus. Beim Verdunsten dieser concentrirten Lösung im Vacuum oder im Exsiccator blieb wieder ein gelbgefärbtes Oel zurück. Beim Uebergiessen mit Wasser löst sich dieses dann nicht wieder auf und auch beim Kochen mit viel Wasser lässt es sich nur sehr schwer in Lösung bringen. Auch die mit reinem Aether ausgeschüttelte Säure verhielt sich nach dem Verdunsten des Aethers ebenso. Dieses eigenthümliche Verhalten der Säure macht es wahrscheinlich, das die in Wasser lösliche Säure sich beim Verdunsten ihrer Lösung im Exsiccator in ein lactidartiges Anhydrid verwandelt, welches in Wasser wenig löslich ist und nur langsam wieder Wasser aufnimmt und in die Säure übergeht.

Mit der von Waage[1] näher untersuchten Leucinsäure ist die hier beschriebene Oxysäure nicht identisch, da erstere gut characterisirte Salze liefert und selbst leicht krystallisirt erhalten werden kann.

Bei der Zersetzung der Monobromcapronsäure mit Wasser gehen also folgende zwei Reactionen neben einander vor sich:

$$C^6H^{11}BrO^2 = C^6H^{10}O^2 + HBr.$$
$$C^6H^{11}BrO^2 + H^2O = C^6H^{11}(OH)O^2 + HBr.$$

Zersetzung der Monobromcapronsäure mit kohlensaurem Natrium.

Monobromcapronsäure wurde in Röhren mit Wasser übergossen und dazu die theoretische Menge kohlensaures Natrium (1 Mol. Na^2CO^3 auf 1 Mol. $C^6H^{11}BrO^2$) gebracht; die Röhren wurden dann

[1] Ann. Chem. Pharm. **118.** 295.

rasch zugeschmolzen. Die Monobromcapronsäure löste sich rasch, und gleich darauf entstand ein weisser Niederschlag, der wahrscheinlich das Natriumsalz der Säure war. Beim Erhitzen des Röhreninhaltes im Wasserbade auf 60° verschwand die ausgeschiedene Verbindung allmälig, und die Flüssigkeit blieb dann nach dem Erkalten vollständig klar; ein Oel schied sich nicht aus. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein nicht brennbares Gas, welches jedenfalls nur Kohlensäure war. Aus der alkalischen Flüssigkeit konnte durch Destillation mit Wasserdämpfen auch nichts erhalten werden.

Nach dem Ansäuern ging mit den Wasserdämpfen eine Säure über, die identisch mit der bei der Zersetzung mit Wasser erhaltenen flüchtigen Säure war.

0,1813 gr. des Calciumsalzes der Säure gaben beim Erhitzen auf 120° 0,0118 gr. H^2O und mit H^2SO^4 0,0861 $CaSO^4$.

Berechnet für $(C^6H^9O^2)\ ^2Ca + H^2O$:		Gefunden:
Ca	14,09	13,96
Krystallwasser	6,37	6,51

6,3658 gr. der Lösung des Calciumsalzes bei 15° gaben 0,3211 gr. $CaSO^4$.

Daraus ergibt sich, dass 100 Th. der Lösung 9,86 Th. Calciumsalz enthalten.

Aus dem Destillationsrückstande, konnte mit Aether noch eine Substanz ausgezogen werden, die identisch mit der oben beschriebenen Oxycapronsäure war.

Bei der Zersetzung der Monobromcapronsäure mit kohlensaurem Natrium entstehen also dieselben Producte, wie bei der Zersetzung mit Wasser.

Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf Hydrosorbinsäure.

Bringt man Hydrosorbinsäure mit dem gleichen bis anderthalbfachen Volumen von bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure zusammen, so findet zunächst unter geringer Erwärmung Vereinigung beider Flüssigkeiten statt. Eine Abscheidung von Jod tritt hierbei nicht ein, wenn man den Zutritt von Licht verhindert. Schon einige Secunden nach der Vereinigung bemerkt man eine Trübung der Flüssigkeit, und schon nach ganz kurzer Zeit ist über der Jodwasserstoffsäure eine Oelschicht abgeschieden, die sich nicht mehr mit derselben mischen lässt. Das Oel wurde abgehoben, mehrmals mit kleinen Mengen Wasser gut durchgeschüttelt und dann im dunklen Exsiccator neben Schwefelsäure und Kali getrocknet. Das wasserfreie Product bildet ein fast farbloses, dickflüssiges Oel, das sich am Lichte bald gelb färbt. Einer Kälte von —25° ausgesetzt, blieb es noch flüssig. Die Analyse ergab die Zusammensetzung einer Monojodcapronsäure:

I. 0,4689 gr. gaben nach der Zersetzung mit Natriumamalgam mit salpetersaurem Silber 0,4523 AgJ.

II. 0,7284 gr. gaben auf dieselbe Weise 0,6988 gr. AgJ.

Berechnet für $C^6H^{11}JO^2$:	Gefunden:	
	I.	II.
J 52,48	52,12	51,84

Die Ausbeute bei dieser Reaction ist eine fast theoretische. Aus 8 gr. Hydrosorbinsäure erhielt ich etwa 16 gr. des Additionsproductes; die theoretische Menge beträgt 17 gr.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die Monojodcapronsäure.

In der Hoffnung, durch Zersetzung der Monojodcapronsäure mit nascirendem Wasserstoff ein besseres Resultat zu erhalten, wie bei der Zersetzung der Monobromcapronsäure, behandelte ich 15 gr. der Monojodcapronsäure ganz in der oben angegebenen Weise mit Natriumamalgam. Die Zersetzung nahm etwa zwei Tage in Anspruch. Die flüchtige Säure wurde abdestillirt und aus dem Destillat das Calciumsalz dargestellt. Die aus dem krystallisirten Calciumsalz mit Salzsäure abgeschiedene Säure wurde getrocknet und destillirt. Bei der Destillation ging die ganze Menge der Säure constant bei 204° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) über. Nach Lieben liegt der Siedepunkt der normalen Capronsäure bei 204,5°.

Beim Abkühlen auf —20° erstarrte die Säure zu einer weissen seidenglänzenden Krystallmasse. Der Schmelzpunkt der Säure wurde wiederholt bei —1,5° gefunden. Nach den Bestimmungen von Freund [1] schmilzt die normale Capronsäure bei — 2°.

Die Analyse der Säure ergab folgendes Resultat:

0,3262 gr. ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3108 gr. H^2O und 0,7390 gr. CO^2.

Berechnet für $C^6H^{12}O^2$:	Gefunden:
C 62,07	61,77
H 10,35	10,58
O 27,58	—
100,00	

[1] Journal für praktische Chemie, N. F., Bd. 3, pag. 232.

Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf Sorbinsäure.

Uebergiesst man Sorbinsäure mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und schüttelt einige Zeit gut um, so löst sich die Sorbinsäure vollständig auf. Dabei färbt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod dunkelbraun. Lässt man einige Zeit stehen, so beobachtet man die Ausscheidung von kleinen Oeltröpfchen, und bald hat sich am Boden eine Schicht eines dicken Oeles abgesetzt. Dasselbe wurde durch Zusatz von Wasser vollständig abgeschieden und durch schweflige Säure entfärbt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde es neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet. So wurde ein dickes gelbgefärbtes Oel erhalten, welches bei — 25° noch nicht fest wurde.

Vier Analysen ergaben folgende Zahlen. Von diesen sind I und II mit einem Producte ausgeführt, das durch achttägige Einwirkung von Iodwasserstoff auf Sorbinsäure erhalten wurde. Die Substanz zur Analyse III war nach zwei Tagen, diejenige zur Analyse IV nach etwa drei Wochen abgeschieden worden.

I. 0,6745 gr. gaben nach der Zersetzung mit Natriumamalgam mit salpetersauerm Silber 0,6583 AgJ.

II. 0,5098 gr. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,2031 gr. H^2O und 0,5395 gr. CO^2.

III. 0,3958 gr. gaben 0,1589 gr. H^2O und 0,4266 gr. CO^2.

IV. 0,3277 gr. gaben 0,1295 H^2O und 0,3483 gr. CO^2.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$C^6H^9JO^2$
C	—	28,85	29,38	28,99	30,00
H	—	4,43	4,45	4,39	3,75
J	52,74	—	—	—	52,92
O	—	—	—	—	13,33
					100,00

Bringt man das Oel mit neuer Jodwasserstoffsäure zusammen, so löst es sich klar und ohne Jodabscheidung auf, und selbst nach sehr langem Stehen scheidet sich daraus nichts mehr ab.

Nach einiger Zeit wurde zu dieser Lösung Wasser gegossen. Dabei schied sich wieder ein Oel aus, welches nach dem Trocknen folgenden Jodgehalt ergab:

0,4977 gr. gaben nach der Zersetzung mit Natriumamalgam mit salpetersaurem Silber 0,5005 AgJ; dies entspricht einem Procentgehalt von 54,37 Jod.

Die Flüssigkeit, aus der dieser Körper abgeschieden worden war, wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben blieb ein gelbgefärbtes Oel zurück; eine Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,5461 gr. gaben mit salpetersaurem Silber 0,5311 gr. AgJ; dies entspricht einem Gehalt von 52,56 % Jod.

Ob die zuerst erhaltenen Körper mit dem direct aus Sorbinsäure und Jodwasserstoffsäure dargestellten identisch sind, erscheint wahrscheinlich, kann jedoch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Das Haupt-

product der Einwirkung scheint eine Monojodhydrosorbinsäure zu sein, entstanden durch Anlagerung von einem Mol. Jodwasserstoff an die Sorbinsäure. Die Erwartung, eine Dijodcapronsäure durch Vereinigung von 2 Mol. Jodwasserstoff mit 1 Mol. Sorbinsäure zu erhalten ging nicht in Erfüllung.

Die nun über die Hydrosorbinsäure bekannten Thatsachen, aus denen sich Schlüsse auf die Constitution derselben ziehen lassen, sind folgende :

1) Die Hydrosorbinsäure geht durch Anlagerung von Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff in eine Monobrom- resp. Monojodcapronsäure über. Durch Behandeln mit Wasserstoff im Entstehungszustand lässt sich das Halogenatom gegen Wasserstoff austauschen und es entsteht normale Capronsäure.

2) Beim Schmelzen der Hydrosorbinsäure mit Kalihydrat spaltet sich dieselbe in normale Buttersäure und Essigsäure.

3) Bei der Zersetzung des Bromwasserstoffadditionsproductes der Hydrosorbinsäure mit Wasser oder mit kohlensaurem Natrium entsteht eine wahrscheinlich mit der Hydrosorbinsäure isomere flüchtige Säure, sowie eine Oxycapronsäure, die jedoch von der Leucinsäure verschieden ist.

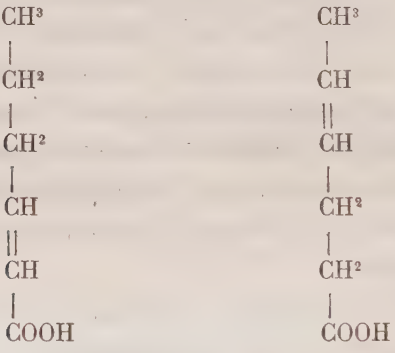
Die Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes (Amylen) durch Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff findet hierbei nicht statt.

4) Aus dem Bromadditionsproducte der Hydrosorbinsäure bildet sich bei der Zersetzung mit Natron-

lauge Sorbinsäure. Das Entstehen eines flüchtigen Productes ist hierbei nicht beobachtet worden.

Anmerkung. — Dieser Versuch ist in letzter Zeit von Engelhorn in ähnlicher Weise wiederholt worden. Dabei entsteht Sorbinsäure und eine Oxysäure; von dem Entstehen eines Bromamylens konnte nichts bemerkt werden.

Nach den Thatsachen, die unter 1) und 2) angeführt sind, kann, da bei dem Schmelzen mit Kalihydrat die Spaltung immer da eintritt, wo die doppelte Bindung ist, die Hydrosorbinsäure auf folgende zwei Arten constituirt sein:



Die Beobachtungen, welche bis jetzt über die Bromwasserstoff- und Bromadditionsproducte der ungesättigten Säuren gesammelt worden sind, zeigen, dass eine Kohlensäureabspaltung und somit Kohlenwasserstoffbildung immer nur dann eintritt, wenn die Carboxylgruppe und das Brom an demselben Kohlenstoffatom sitzen [1].

[1] Fittig, Ann. Chem. Pharm. **195**, 169.

Diese Bedingung ist mit Gewissheit in der Bromhydrozimmtsäure erfüllt; denn diese Säure ist unzweifelhaft nach der Formel:

$$C^6H^5 - CH^2 - CHBr - COOH$$

constituirt. Sie lässt sich leicht in die Phenylmilchsäure überführen und entsteht aus dieser durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure. Die Phenylmilchsäure ist aber nach den Arbeiten von Swarts und von Glaser unzweifelhaft nach der Formel:

$$C^6H^5 - CH^2 - CH < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

constituirt.

Diese Annahme wird scheinbar widerlegt durch die Versuche von Perkin [1], der die Methode der Darstellung des Styrols aus dem Bromwasserstoffadditionsproducte der Zimmtsäure zur Darstellung der Homologen des Styrols aus den synthetisch dargestellten mit der Zimmtsäure homologen Säuren angewandt hat.

Nach den Gleichungen von Perkin

$$C^6H^4 < \begin{matrix} C^3H^7 \\ CH = CH - CH^2 - COOH \end{matrix}$$

Cumenylcrotonsäure.

$$= C^6H^4 < \begin{matrix} C^3H^7 \\ CH = CH - CH^3 \end{matrix} + CO^2$$

$$C^6H^4 < \begin{matrix} C^3H^7 \\ CH^2 - CHBr - CH^2 - COOH \end{matrix}$$

Hydrobromcumenylcrotonsäure.

$$= C^6H^4 < \begin{matrix} C^3H^7 \\ CH = CH - CH^3 \end{matrix} + HBr + CO^2$$

[1] J. chem. Soc. 1877, **2**. 660.

sollen Kohlenwasserstoffe auch dann gebildet werden, wenn Brom und Carboxylgruppe nicht an demselben Kohlenstoffatom sitzen.

Perkin hat jedoch für die Entstehung der mit der Zimmtsäure homologen Säuren Formeln aufgestellt, welche sich nicht mit Nothwendigkeit aus der Darstellungsweise ergaben. So z. B. erklärt er die Bildung der Phenylcrotonsäure aus Bittermandelöl, Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium nach folgender Gleichung :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH \left| \begin{array}{|c} \overline{O} \\ H^2 \end{array} \right| \\ \qquad\quad CH \end{array} - CH^2 - COOH$$

$$= C^6H^5 - CH = CH - CH^2 - COOH + H^2O$$

Die Bildung dieser Säure kann jedoch mit derselben Berechtigung auf folgende Weise erklärt werden :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH \left| \begin{array}{|c} \overline{O} \\ H^2 \end{array} \right| \\ CH^3 - C \end{array} - COOH$$

$$= C^6H^5 - CH = C < \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix} + H^2O$$

und würde die so entstandene Säure auch der oben aufgestellten Bedingung vollkommen genügen.

Der Verlauf dieser Reaction geht auf folgende Weise vor sich. Beim Zusammentreffen des Bromwasserstoffadditionsproductes der Säure mit kohlensaurem Natrium wird zunächst das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Natrium ersetzt. In Folge der Affinität des Bromatoms zu dem Natriumatom findet dann eine intramoleculare Zersetzung statt; es tritt Bromnatrium aus, und die frei gewordene

Valenz des einen Sauerstoffatomes löst das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe von der Kette ab.

$$C^6H^5 - CH^2 - CHBr - COONa$$
$$= NaBr + CO^2 + C^6H^5 - CH - CH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad ||$$

Ob die hierbei gebildeten Kohlenwasserstoffe wirklich mit freien Valenzen erhalten bleiben, ist zweifelhaft, da bei Versuchen, Kohlenwasserstoffe mit freien Valenzen zu isoliren, oft eigenthümliche Verschiebungen von Wasserstoffatomen im Innern des Molecüls statt finden. So gibt z. B. das Aethylidenchlorür bei der Wegnahme des Chlors Aethylen.

Gegen diese Auffassung des Vorganges der Reaction hat sich Perkin ausgesprochen; er hält die Salzbildung hierbei für etwas Nebensächliches und glaubt, dass das Bromatom überhaupt nicht in die Carboxylgruppe hineingreife; es sei eben die Tendenz dieser gebromten Säuren, Bromwasserstoff abzuspalten und dabei, anstatt die ursprüngliche Säure zu regeneriren, in Kohlenwasserstoff und Kohlensäure zu zerfallen. Darnach ist aber gar kein Grund dafür vorhanden, dass beim Kochen dieser gebromten Säuren mit Wasser nur eine so geringe Kohlenwasserstoffbildung stattfindet, während mit kohlensaurem Natrium bei weitem der grösste Theil der gebromten Säuren sich schon bei 0° in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Kohlenwasserstoff spalten.

Aus diesem Verhalten der Bromwasserstoffadditionsproducte der ungesättigten Säuren gegen kohlensaures Natrium lassen sich nun Schlüsse für die Constitution derselben ziehen.

So spaltet das Bromwasserstoffadditionsproduct der mit der Hydrosorbinsäure isomeren Aethylcrotonsäure, die sich in Diäthylessigsäure überführen lässt[1], beim Uebergiessen mit kohlensaurem Natrium Bromwasserstoff und Kohlensäure ab und verwandelt sich in ein Amylen. Daraus folgt, dass die Aethylcrotonsäure nach der Formel

$$\begin{matrix} CH^3 - CH^2 \\ CH^3 - CH \end{matrix} \gtrless C - COOH$$

zusammengesetzt ist.

Ebenso zersetzt sich das von Pagenstecher[2] untersuchte Bromwasserstoffadditionsproduct der Tiglinsäure, die sich in Aethylmethylessigsäure umwandeln lässt, beim Behandeln mit kohlensaurem Natrium in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Butylen. Die Formel der Tiglinsäure ist desshalb:

$$CH^3 - CH = C < \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix}$$

Nach diesen und anderen Analogieen müsste das Bromwasserstoffadditionsproduct einer Säure von der Zusammensetzung

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH - COOH$$

ebenfalls ein Amylen liefern, wenn bei der Anlagerung das Bromatom des Bromwasserstoffs an das vorletzte Kohlenstoffatom der Kette tritt.

Das Dibromadditionsproduct der Aethylcrotonsäure, welches nach der Formel

$$\begin{matrix} CH^3 - CH^2 \\ CH^3 - CHBr \end{matrix} > CHBr - COOH$$

[1] Howe, Inaug.-Dissertat., Troy, N. Y., 1879.

[2] Ann. Chem. Pharm. **195**. 108.

constituirt ist, liefert beim Kochen mit kohlensaurem Natrium durch Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff ein Bromamylen. In derselben Weise zersetzt sich die Dibromhydrotiglinsäure in Kohlensäure, Bromwasserstoff und ein Brombutylen.

Der Körper

$$CH^3 — CH^2 — CH^2 — CHBr — CHBr — COOH$$

müsste in Analogie mit obigen Beispielen beim Erhitzen mit kohlensaurem Natrium unzweifelhaft ebenfalls Kohlensäure und Bromwasserstoff abspalten, und es müsste sich ein Bromamylen daraus bilden.

Da nun weder bei dem Bromwasserstoff- noch bei dem Bromlagerungsproducte der Hydrosorbinsäure durch Erhitzen mit Wasser oder mit kohlensaurem Natrium eine Kohlensäureabspaltung eintritt, so bleibt für die Hydrosorbinsäure nur noch die eine mögliche Constitutionsformel

$$CH^3 — CH = CH — CH^2 — CH^2 — COOH$$

übrig.

Die Constitution der Sorbinsäure ist nach diesen Versuchen noch nicht klar, da nicht entschieden werden kann, ob eine dreifache oder zwei doppelte Bindungen darin existiren. Dazu ist es noch nöthig, die Additionsproducte der Sorbinsäure und deren Zersetzungen näher zu studiren.